

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2014年9月25日(25.09.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/148189 A1

- (51) 国際特許分類:
C04B 35/453 (2006.01) **C23C 14/34** (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/054005
- (22) 国際出願日: 2014年2月20日(20.02.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-056769 2013年3月19日(19.03.2013) JP
- (71) 出願人: 住友金属鉱山株式会社 (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD) [JP/JP]; 〒1058716 東京都港区新橋5丁目1番3号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 窪内 裕太(KUBOUCHI, Yuta); 〒1988601 東京都青梅市末広町1-6-1 住友金属鉱山株式会社 青梅事業所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 上田 章三(UEDA, Shozo); 〒1700013 東京都豊島区東池袋1-48-10、25 山京ビル 901号 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

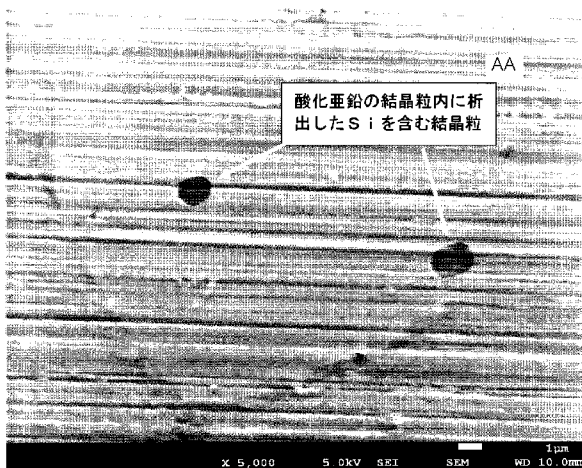
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: ZINC OXIDE-BASED SINTERED OBJECT, PROCESS FOR PRODUCING SAME, SPUTTERING TARGET, AND TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM

(54) 発明の名称: 酸化亜鉛系焼結体とその製造方法およびスパッタリングターゲットと透明導電膜



AA Si-containing crystal grains having precipitated in zinc oxide crystal grain

(57) Abstract: [Problem] To provide: a zinc oxide-based sintered object which, when used in sputtering for producing a high-resistance transparent conductive film to be used as, for example, the buffer layer of a CIGS type solar cell, is inhibited from generating abnormal discharge (arcing); and a process for producing the sintered object. [Solution] This zinc oxide-based sintered object is characterized by containing at least one additive element selected from the group consisting of Mg, Al, Ti, Ga, In, and Sn in an amount of 0.01-1 mass% in terms of oxide amount and by containing Si element in an amount of 20-200 mass ppm. The sintered object is further characterized in that the zinc oxide in the sintered object has a crystal grain diameter of 25-100 μm and the Si element is present in the sintered object as 5- μm or smaller Si-containing crystal grains, none of the Si-containing crystal grains having precipitated at the boundaries of the zinc oxide crystal grains in the sintered object. The process for producing the sintered object is characterized in that a silicon compound which has a siloxane structure and is liquid at room temperature is used as an Si element source and that a molded object is fired at a set temperature in the range of 900-1,400°C.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2014/148189 A1



【課題】CIGS系太陽電池のバッファ層等に適用される高抵抗の透明導電膜をスパッタリング法により製造する際、異常放電（アーキング）の発生が抑制される酸化亜鉛系焼結体とその製造方法などを提供すること。【解決手段】この酸化亜鉛系焼結体は、Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素を酸化物換算で0.01～1質量%含有し、20質量ppm以上200質量ppm以下のSi元素を含有すると共に、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒径が25～100 μ mで、焼結体中において上記Si元素がSiを含む5 μ m以下の結晶粒として存在し、かつ、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒界にSiを含む上記結晶粒が析出していないことを特徴としている。また、上記焼結体の製法は、Si元素の供給源としてシロキサン構造を有する室温で液状のシリコン化合物を適用し、成形体の焼成温度を900～1400℃の範囲に設定することを特徴とする。

明 細 書

発明の名称：

酸化亜鉛系焼結体とその製造方法およびスパッタリングターゲットと透明導電膜

技術分野

[0001] 本発明は、スパッタリングターゲットに利用される酸化亜鉛系焼結体とその製造方法に係り、特に、スパッタリング成膜中に生じる異常放電（アーキング）が抑制されて長時間の連続成膜を可能にする酸化亜鉛系焼結体とその製造方法、および、酸化亜鉛系焼結体を加工して得られるスパッタリングターゲットとスパッタリング成膜法で製造される高抵抗の透明導電膜に関するものである。

背景技術

[0002] 高い導電性と可視光領域での高い透過率とを有している透明導電膜は、太陽電池や液晶表示素子、有機エレクトロルミネッセンスや無機エレクトロルミネッセンス等の表面素子、タッチパネル用電極等に利用されている他、自動車窓や建築用の熱線反射膜、帯電防止膜、冷凍ショーケース等の各種の防曇用の透明発熱体としても利用されている。

[0003] そして、上記透明導電膜として、例えば、酸化錫（ SnO_2 ）系の薄膜、酸化亜鉛（ ZnO ）系の薄膜、酸化インジウム（ In_2O_3 ）系の薄膜等が知られている。

[0004] 上記酸化錫系では、アンチモンをドーパントとして含むもの（ATO）やフッ素をドーパントとして含むもの（FTO）がよく利用されている。また、酸化亜鉛系では、アルミニウムをドーパントとして含むもの（AZO）やガリウムをドーパントとして含むもの（GZO）がよく利用されている。そして、最も工業的に利用されている透明導電膜は、酸化インジウム系のものである。その中でも錫をドーパントとして含む酸化インジウム膜、すなわち In-Sn-O 系膜はITO（Indium tin oxide）膜と称され、特に、低抵

抗の透明導電膜が容易に得られることから広く用いられている。

[0005] 上記透明導電膜の製造方法としてはスパッタリング法がよく用いられている。スパッタリング法は、蒸気圧の低い材料の成膜や精密な膜厚制御を必要とする際に有効な手法であり、操作が非常に簡便であるため工業的に広範に利用されている。

[0006] そして、スパッタリング法では、薄膜の原料としてスパッタリングターゲットが用いられる。この方法は、一般に約 10 Pa 以下のガス圧の下で、基板を陽極とし、スパッタリングターゲットを陰極として、これ等の間にグロー放電を起こしてアルゴンプラズマを発生させ、プラズマ中のアルゴン陽イオンを陰極のスパッタリングターゲットに衝突させ、これによつてはじきとばされるターゲット成分粒子を基板上に堆積させて薄膜を形成するというものである。また、上述の透明導電膜については、イオンプレーティング法等の蒸着法を用いて製造することも検討されている。

[0007] ところで、ITO等の酸化インジウム系材料は工業的に広範囲に用いられているが、希少金属のインジウムが高価であること、インジウム元素のような環境や人体に悪影響を与える毒性を有する成分を含むことから、近年では非インジウム系の透明導電膜材料が求められている。そして、非インジウム系の材料として、上述したAZOやGZO等の酸化亜鉛系材料、FTOやATO等の酸化錫系材料が知られている。特に、酸化亜鉛系材料は、資源として豊富に埋蔵されており、低コスト材料であるだけでなく、環境や人体にも優しい材料として注目されている。また、酸化亜鉛系材料は、ITOに匹敵する特性を示す材料としても注目されている。

[0008] しかし、上記酸化亜鉛系材料を用いてITOに匹敵するような高透過率、低比抵抗の透明導電膜を安定して製造することは現実的には難しく、その要因の一つに、成膜時に発生する異常放電（アーキング）があった。すなわち、酸化亜鉛系材料を用いたスパッタリング法により透明導電膜の製造を試みた場合、上記異常放電（アーキング）が発生し易く、透明導電膜の安定した成膜を難しくしていた。

- [0009] 上記異常放電（アーキング）を発生させる原因は複数あるが、その一つに、成膜中にスパッタリングターゲット表面に堆積する絶縁物（パーティクル）あるいは成膜中にターゲット表面に生じる突起物（ノジュール）の存在がある。ターゲット表面に絶縁物（パーティクル）や突起物（ノジュール）が存在すると、これ等パーティクルやノジュールに電荷が蓄積し、ある耐圧を超えた際、絶縁破壊を起こすことによりアーキングが生じる。また、アーキングは成膜時の電圧が高いほど多く発生することが知られている。
- [0010] そこで、この問題を回避するため、特許文献1においては、酸化亜鉛にアルミニウムを2～7質量%添加し、かつ、焼結条件を調整することにより酸化亜鉛系焼結体の低抵抗率化を図り、上記アーキングの発生を抑制する方法を提案している。
- [0011] また、特許文献2においては、酸化亜鉛にアルミニウムとガリウムを添加し、かつ、その含有量を最適化して、焼成中に生成される結晶相の種類と組成、特にスピネル結晶相の組成を最適に制御することによりパーティクルの発生を防止し、上記アーキングの発生を抑制する方法を提案している。
- [0012] ところで、特許文献1～2に記載された各発明においては、酸化亜鉛にアルミニウムやガリウムを添加して酸化亜鉛系焼結体の低抵抗率化を図っている関係上、この酸化亜鉛系焼結体をスパッタリングターゲットに用いて成膜された膜も低抵抗の透明導電膜となる。
- [0013] しかし、CIGS系太陽電池に利用される透明導電膜の中には、適度な絶縁抵抗が求められる用途がある。例えば、CIGS系太陽電池の光吸収層（発電層）と透明電極（低抵抗の透明導電膜）との間に設けられるバッファ層は、高抵抗の透明導電膜で構成することが要請されるため、特許文献1～2に記載の低抵抗率化が図られた酸化亜鉛系焼結体を用いることは好ましくない。
- [0014] そこで、特許文献3においては、抵抗率を低下させる上記アルミニウムやガリウム等の金属元素をドーパントとして添加せず、かつ、通常は数 μm である酸化亜鉛系焼結体の平均結晶粒径を比較的大きな値である15～100

μm に制御することで異常放電（アーキング）を抑制する方法を提案している。具体的には、一次粒子の平均粒径が $0.1 \sim 3 \mu\text{m}$ の酸化亜鉛粉末を用い、焼成前における成形体の密度を 3.0 g/cm^3 以上とし、成形体を $1200 \sim 1500^\circ\text{C}$ で焼成することにより、平均結晶粒径が $15 \sim 100 \mu\text{m}$ 、かつ、不可避不純物が 0.1 質量%の酸化亜鉛系焼結体を得ている。そして、特許文献3においては、酸化亜鉛系焼結体の結晶粒径を比較的大きな値である $15 \sim 100 \mu\text{m}$ にすることで導電障壁となる粒界の面積が小さくなり、その分、導電性が向上して上記異常放電（アーキング）の発生が抑制されると説明されている。

[0015] しかし、ドーパントが添加されていない純粋な酸化亜鉛焼結体の抵抗率は高いため、特許文献3に記載された説明に反し、酸化亜鉛焼結体を用いたスパッタリング成膜中において異常放電（アーキング）の発生を十分に抑制することは困難な問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0016] 特許文献1：特開2010-270004号公報

特許文献2：特許第4231967号公報

特許文献3：特開2011-111642号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0017] 本発明はこのような問題点に着目してなされたもので、その課題とするところは、例えばCIGS系太陽電池のバッファ層等に適用される高抵抗の透明導電膜をスパッタリング法により製造する際、異常放電（アーキング）の発生が抑制されて長時間の連続成膜を可能とする酸化亜鉛系焼結体とその製造方法を提供し、合わせて上記酸化亜鉛系焼結体を加工して得られるスパッタリングターゲットと、このターゲットを用いスパッタリング成膜法で製造される高抵抗の透明導電膜を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0018] そこで、本発明者は、上記課題を解決するため鋭意研究を継続したところ、Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素を酸化物換算で0.01～1質量%含有させ、かつ、20質量ppm以上200質量ppm以下のSi元素を含有させると共に、酸化亜鉛系焼結体の製法を最適化することにより、焼結体中の結晶粒界へのSiを含む結晶粒の析出を抑制し、焼結体の抵抗率を変化させることなく焼結体中の結晶粒径を増大でき、かつ、粗大な空孔も減少できることを見出すに至った。また、上記焼結体を加工して得られたスパッタリングターゲットを用いてスパッタリングにより高抵抗の透明導電膜を製造した場合、長時間の連続スパッタリング成膜を行っても異常放電（アーキング）の発生が抑制され、更に、高い直流電力投入下においても安定成膜が可能であることを見出すに至った。本発明はこのような技術的発見により完成されたものである。

[0019] すなわち、第一の発明は、

酸化亜鉛を主成分とする酸化亜鉛系焼結体において、

Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素を酸化物換算で0.01～1質量%含有し、20質量ppm以上200質量ppm以下のSi元素を含有すると共に、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒径が25～100 μ mで、焼結体中において上記Si元素がSiを含む5 μ m以下の結晶粒として存在し、かつ、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒界にSiを含む上記結晶粒が析出していないことを特徴とする。

[0020] 次に、第二の発明は、

酸化亜鉛粉末、Mg、Al、Ti、Ga、In、Snからなる群より選ばれた少なくとも1種の酸化物粉末、および、シリコン化合物を、純水、有機バインダー、分散剤と混合してスラリーを調製し、得られたスラリーを、乾燥、造粒する第一工程と

第一工程で得られた造粒粉を加圧成形して成形体を得る第二工程と、

第二工程で得られた成形体を焼成して酸化物焼結体を得る第三工程を備え

、

第一の発明に係る酸化亜鉛系焼結体を製造する方法において、

シロキサン構造を有する室温で液状のシリコン化合物を適用し、かつ、成形体の焼成温度を900～1400℃の範囲に設定することを特徴とする。

[0021] また、第三の発明は、

スパッタリングターゲットにおいて、

第一の発明に係る酸化亜鉛系焼結体を加工して得られていることを特徴とし、

第四の発明は、

高抵抗を有する透明導電膜において、

第三の発明に係るスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法により基板上に成膜されていることを特徴とする。

発明の効果

[0022] 酸化亜鉛を主成分とする本発明に係る酸化亜鉛系焼結体によれば、

酸化亜鉛系焼結体の低抵抗率化に作用する添加元素（Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種）の含有量が、酸化物換算で0.01～1質量%と極めて微量な範囲に設定されているため、CIGS系太陽電池のバッファ層等高抵抗の透明導電膜用スパッタリングターゲットとして利用できる効果を有する。

[0023] また、酸化亜鉛結晶粒の成長を促進させるSi元素を20質量ppm以上200質量ppm以下含有しているため、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒径が25～100μmの大きな値に設定され、かつ、焼結体中においてSiを含む5μm以下の結晶粒としてSi元素が存在し、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒界にSiを含む上記結晶粒が析出していないことから、この焼結体を加工して得られたスパッタリングターゲットを用いた場合、生産効率を上げるため直流電力密度を高めてスパッタリングを行なう際にも、特許文献3のZnOターゲットで問題となっていた異常放電（アーキング）を生

ずることがない。

[0024] 更に、連続成膜のためスパッタリングターゲットを長時間使用しても、ターゲット表面に絶縁物が堆積し難いため、堆積膜の剥がれを原因としたパーティクルの発生も起こり難い。このため、欠陥製品が製造されることなく高抵抗の透明導電膜を効率的に量産できる効果を有する。

図面の簡単な説明

[0025] [図1]実施例1に係る酸化亜鉛系焼結体の走査型電子顕微鏡による2次電子像で、焼結体中における酸化亜鉛結晶粒内にSiを含む結晶粒が析出し、結晶粒界にSiを含む結晶粒が析出していない状態を示す。

[図2]比較例1に係る酸化亜鉛系焼結体の走査型電子顕微鏡による2次電子像で、焼結体中における酸化亜鉛結晶粒内と結晶粒界にそれぞれSiを含む結晶粒が析出している状態を示す。

発明を実施するための形態

[0026] 以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

[0027] 1. 酸化亜鉛系焼結体

酸化亜鉛を主成分とする本発明に係る酸化亜鉛系焼結体は、Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素を酸化物換算で0.01～1質量%含有し、20質量ppm以上200質量ppm以下のSi元素を含有すると共に、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒径が25～100 μ mで、焼結体中において上記Si元素がSiを含む5 μ m以下の結晶粒として存在し、かつ、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒界にSiO₂やZnとSiの複合酸化物相といったSiを含む結晶粒が析出していないことを特徴とし、スパッタリングターゲットとして適用されるものである。

[0028] 本発明に係る酸化亜鉛系焼結体において、焼結体中のSiの含有量が200質量ppmを超えた場合、焼結体中に存在する高抵抗なSiを含む結晶粒の存在比率が高くなるため、酸化亜鉛系焼結体の導電性が大きく低下し、上述したスパッタリング成膜時のアーキングを誘発してしまう。更に、焼結中

に高抵抗なS iを含む結晶粒が酸化亜鉛の結晶粒界に析出してしまうため、酸化亜鉛結晶粒の成長が阻害されてしまう。そして、焼結体中における酸化亜鉛の平均結晶粒径が $25\mu\text{m}$ 未満になると、導電障壁となる粒界の面積が大きくなり、やはり上記アーキングを誘発してしまう。

[0029] 他方、焼結体中のS iの含有量が20質量ppm未満の場合、酸化亜鉛結晶粒の成長を促進させるS i元素の添加効果が弱まるため、焼結体中における酸化亜鉛の平均結晶粒径が $25\mu\text{m}$ 未満になってしまい、同様の理由で上記アーキングを誘発する。

[0030] 尚、焼結体中における酸化亜鉛の平均結晶粒径が $100\mu\text{m}$ を超えた場合、焼結体の機械的強度が弱くなり、焼結体製造中に割れが発生して歩留まりを悪化させ、更に、焼結体を用いた成膜中においても焼結体にクラックが発生し易くなるため、好ましくない。

[0031] 次に、Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素の含有量が酸化物換算で1質量%を超えた場合、添加元素の増加に起因して酸化亜鉛結晶粒の成長が阻害されて焼結体中の結晶粒径が小さくなり過ぎるため、上記同様の理由でアーキングを誘発してしまう。他方、上記添加元素の含有量が酸化物換算で0.01質量%未満である場合、酸化亜鉛系焼結体の低抵抗率化に作用する添加元素の効果（異なる価数を持つ上記元素の添加による抵抗率低下の効果）が不十分となり、酸化亜鉛系焼結体の抵抗率が著しく増加してしまうため、やはりアーキングを誘発してしまう。

[0032] また、本発明に係る酸化亜鉛系焼結体は、大部分が六方晶のウルツ鉱構造で構成されており、酸素欠損、亜鉛欠損の非化学量論組成のものも含まれる。ウルツ鉱型酸化亜鉛相は、非化学量論組成の状態をとることで、自由電子を発生させて導電性が向上するため、スパッタリング成膜時における異常放電の発生を抑制する効果を持つ。

[0033] 尚、Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれる添加元素は、上記ウルツ鉱型酸化亜鉛相に固溶していることが好ましい。

[0034] また、上記酸化亜鉛系焼結体中の残留空孔は少ない方が好ましく、残留空孔が存在する場合、残留空孔の平均径は $20\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

[0035] 2. 酸化亜鉛系焼結体の製造方法

本発明に係る酸化亜鉛系焼結体の製造方法は、原料を、純水、有機バインダー、分散剤と混合し、得られるスラリーを、乾燥、造粒する「第一工程」と、得られた造粒粉を加圧成形して成形体を得る「第二工程」と、得られた成形体を焼成し、焼結体を得る「第三工程」とで構成されている。

[0036] [第一工程]

第一工程で得られる「造粒粉」は、以下の2通りの方法で製造することができる。

[0037] (第一の方法)

ZnO粉末、Mg、Al、Ti、Ga、In、Snからなる群より選ばれた少なくとも1種の酸化物粉末、および、シロキサン構造を有する室温で液状のシリコン化合物を原料とし、純水、有機バインダー、分散剤と混合して、スラリー濃度が $50\sim 80\text{wt}\%$ 、好ましくは $60\text{wt}\%$ となるように混合し、かつ、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ 以下となるまで湿式粉砕する。

[0038] ここで、Siの供給源として、シロキサン構造を有する室温で液状のシリコン化合物を使用する理由は、焼結体中におけるSiの含有量が 20質量ppm 以上 200質量ppm 以下と極微量であるため、例えば、固体の二酸化ケイ素(SiO_2)を用いた場合、焼結体中にSiを均一に分散させることが困難となり、これによりSiが粒界に析出して酸化亜鉛結晶粒の成長が阻害されてしまうからである。

[0039] 第一の方法を用いる場合、室温で液状のシリコン化合物は、Siを均一にスラリー中に分散させるため水溶性であることが望ましい。水溶性で、かつ、シロキサン構造を有するシリコン化合物としては、水溶性のポリエーテル変性シリコンオイル、乳化剤によりシリコンオイルを水に分散させたもの等が例示される。また、上記湿式粉砕の方法としては、上記条件を満たす

方法であれば任意であり、例えば、ボールミルやビーズミル等の手法が挙げられる。そして、粉碎後、30分以上混合攪拌して得られたスラリーを、乾燥・造粒して「造粒粉」を得る。

[0040] (第二の方法)

ZnO粉末、および、Mg、Al、Ti、Ga、In、Snからなる群より選ばれた少なくとも1種の酸化物粉末を原料とし、純水、有機バインダー、分散剤と混合して、スラリー濃度が50～80wt%、好ましくは60wt%となるように混合し、かつ、平均粒径0.5μm以下となるまで湿式粉碎する。湿式粉碎の方法としては、上記条件を満たす方法であれば任意であり、例えば、ボールミルやビーズミル等の手法が挙げられる。そして、粉碎後、30分以上混合攪拌して得られたスラリーを、乾燥・造粒して「Si無添加の造粒粉」(造粒粉A)を得る。

[0041] その後、造粒粉Aに対して、シロキサン構造を有する室温で液状のシリコン化合物を所定量添加し、混合・攪拌処理を行う。混合・攪拌処理の方法としては、液状のシリコン化合物が均一に分散する条件であれば特に限定されない。

[0042] また、第二の方法を用いる場合、室温で液状のシリコン化合物としては、水溶性、非水溶性のどちらでもよい。シロキサン構造を有する非水溶性のシリコン化合物としては、ジメチルポリシロキサンやメチルヒドロジェンポリシロキサン等が例示される。

[0043] そして、十分に混合・攪拌することで「Si添加の造粒粉」(造粒粉B)を得る。

[0044] [第二工程]

成形体として平板状のものを得るには、例えば、特開2006-193797号に記載されているような耐久性に優れたアメゴムから成る筒状ゴム型と、成形体が食い込み難く、滑りが良いシリコンゴムから成る2枚の板状ゴム型とで構成される成形型を用い、この成形型内に、上記「造粒粉」若しくは「造粒粉B」を充填し、冷間静水圧プレスを行なって、平板状の成形体を

得ることができる。

[0045] 冷間静水圧プレスでの成形圧力は、100～300MPaとすることが好ましい。成形圧力を100MPa未満にすると、成形体密度および成形体強度が低下し、製品歩留りが悪くなる。一方、成形圧力が300MPaを越えても、成形体密度および成形体強度に対する効果はほとんど変化しない。

[0046] [第三工程]

第二工程で得られた成形体を、常圧で焼成することにより、酸化亜鉛系焼結体を得られる。焼成温度900～1400℃で焼結を行う。焼成温度が900℃未満では、必要な焼結収縮が得られず、機械的強度の弱い焼結体になってしまう。また、焼結収縮が十分進んでいないため、得られる焼結体の密度や寸法のバラつきが大きくなる。900℃以上の領域では、焼結が進行し、かつ焼結体中の結晶粒子の内部にSi原子が均一に分散するようになる。また、焼成温度が1400℃を超えると、酸化亜鉛（ZnO）の揮発が活発化し、所定の酸化亜鉛組成からずれるため好ましくない。更に、焼成温度が1400℃を超えると、結晶粒径が100μmより大きくなることで焼結体の割れが多発してしまい、歩留まりが悪くなってしまう。

[0047] 得られた焼結体は、必要に応じて所定の形状・寸法に加工され、かつ、所定のバックングプレートにボンディングされてスパッタリングターゲットとして利用される。

[0048] 3. 透明導電膜の製造方法

上記酸化亜鉛系焼結体を加工して得られるスパッタリングターゲットを用い、特定の基板温度、圧力といった成膜条件を採用することで、Si元素と添加元素を含む酸化亜鉛から成る透明導電膜を基板上に形成することができる。

[0049] 上記基板としては、ガラス、樹脂、金属、セラミック等その材質によって特に限定されず、透明でも非透明のものでもよいが、CIGS系太陽電池における上記バッファ層の成膜に用いる場合には透明基板が好ましい。また、基板が樹脂の場合は、板状、フィルム等様々な形状のものを使用でき、例え

ば、 150°C 以下の低融点を有するものでも適用できる。但し、この場合は、加熱しないで成膜を行うことが望ましい。

[0050] 次に、上記スパッタリングターゲットを用いてスパッタリング法により透明導電膜を製造する場合、スパッタリングガスとしてアルゴン等の不活性ガスを用いると共に、直流スパッタリングを用いることが好ましい。例えば、 $5 \times 10^{-5} \text{Pa}$ 以下まで真空排気を行なった後、純Arガスを導入し、ガス圧を $0.1 \sim 3.0 \text{Pa}$ 、特に $0.2 \sim 0.8 \text{Pa}$ とし、 $0.55 \sim 5.0 \text{W} / \text{cm}^2$ の直流電力密度（直流電力／ターゲット面積）を印加して直流プラズマを発生させ、プリスパッタを実施することができる。このプリスパッタリングを $5 \sim 30$ 分間行った後、必要により基板位置を修正した上でスパッタリングすることが好ましい。上記酸化亜鉛系焼結体を加工して得られるスパッタリングターゲットを用いた場合、高い直流電力を投入しても異常放電の発生がなく、安定した高速成膜を可能にする利点を有する。

実施例

[0051] 以下、本発明の実施例について比較例を挙げて具体的に説明する。但し、以下の実施例により本発明の技術的構成が限定されるものではない。

[0052] [実施例1]

[酸化亜鉛系焼結体の作製]

第一工程の「造粒粉」を第二の方法で製造した。

[0053] すなわち、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の酸化亜鉛粉末と、平均粒径が $1 \mu\text{m}$ 以下の酸化アルミニウム粉末とを、酸化アルミニウムの含有量が 0.05 質量％となるように混合した原料粉末に、純水、 1.1 質量％の有機バインダー、 0.7 質量％のアクリル酸メタクリル酸共重合体アンモニア中和物から成る分散剤を添加し、ビーズミル（アシザワ・ファインテック株式会社製：LMZ型）を用いて混合スラリーを調製した。

[0054] 得られたスラリーを、スプレードライヤー（大川原化工機株式会社製：ODL-20型）を用い、供給速度 $140 \text{ml} / \text{min}$ 、熱風温度 150°C 、熱風量 $8 \text{Nm}^3 / \text{min}$ の条件で乾燥造粒して、酸化アルミニウムの含有量が

0.05質量%である酸化亜鉛と酸化アルミニウムから成る造粒粉Aを得た。

[0055] 得られた造粒粉Aに対し、非水溶性のシリコンオイル（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製：TSF484）を、得られる焼結体中におけるSi量が90質量ppmとなるように添加し、かつ、十分に混合および攪拌を行うことにより造粒粉Bを得た。

[0056] 次に、上述した筒状ゴム型と2枚の板状ゴム型とで構成される成形型に上記造粒粉Bを充填し、冷間静水圧プレス（株式会社神戸製鋼製）にて300MPaで成形し、厚さ9.0mmの成形体を得た。

[0057] 得られた成形体を、電気炉（丸祥電器株式会社製）に入れ、大気中にて最高焼成温度を1340℃にして20時間焼成し、その後、室温まで冷却し、厚み7.8mmの実施例1に係る酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0058] 得られた酸化亜鉛系焼結体の端材をダイヤモンド砥石で研磨し、エネルギー分散型蛍光X線分析装置搭載の走査型電子顕微鏡（日本電子株式会社製：JSM-7001F）による観察を行った。

[0059] まず、300倍で撮影した顕微鏡写真上に任意に引いた3本の直線と粒界の交点を求め、これから平均のコード長さを求めて平均結晶粒径とする「コード法」により平均結晶粒径を調べたところ、平均結晶粒径は28 μ m、残留空孔の平均径は10 μ mであった。

[0060] 更に、上記走査型電子顕微鏡により観察した5000倍の2次電子像を図1に示すが、観察の結果、酸化亜鉛系焼結体中にSiを含む1 μ mの球状粒子が観測されたが、酸化亜鉛の結晶粒界にSiを含む粒子が存在しないことが確認された。尚、図1の2次電子像に示す粒子がSiを含む粒子であることは、エネルギー分散型蛍光X線分析装置を用いた面分析により確認されている。

[0061] 尚、「Siを含む粒子の状態」「Siを含む粒子の粒径」「焼結体中における酸化亜鉛の平均結晶粒径」「残留空孔の平均径」を表2-1にそれぞれ示す。

[0062] [透明導電膜の作製]

実施例 1 に係る酸化亜鉛系焼結体を、直径が 152.4 mm (6 インチ) で、厚みが 7 mm となるように加工し、無酸素銅製のバックングプレートに金属インジウムを用いてボンディングし、実施例 1 に係るスパッタリングターゲットを得た。

[0063] また、上記酸化亜鉛系焼結体の長さと幅をノギスで測定し、厚みをマイクロメーターで測定し、電子天秤で重量を測定して、酸化亜鉛系焼結体の密度を算出した。更に、四深針法抵抗率計ロレスタ GP (株式会社三菱化学アナリテック製: MCP-T610 型) を用いて酸化亜鉛系焼結体の抵抗率を測定した。

[0064] 尚、「酸化亜鉛系焼結体の密度」「酸化亜鉛系焼結体の抵抗率」も表 2-1 に示す。

[0065] 次に、実施例 1 に係るスパッタリングターゲットを用い、直流スパッタリングによる成膜を行った。

[0066] まず、直流マグネトロンスパッタリング装置 (トッキ製: SPF-530 K) の非磁性体ターゲット用カソードに上記スパッタリングターゲットを取り付けた。一方、成膜用の基板には、無アルカリのガラス基板 (コーニング #7059、厚み t が 1.1 mm) を用い、ターゲット-基板間距離を 60 mm に固定した。

[0067] そして、 5×10^{-5} Pa 以下まで真空排気を行なった後、純 Ar ガスを導入し、ガス圧を 0.3 Pa とし、直流電力 300 W を印加して直流プラズマを発生させ、プリスパッタリングを実施した。

[0068] 十分なプリスパッタリングを行なった後、スパッタリングターゲットの中心 (非エロージョン部) の直上に静止して基板を配置し、非加熱でスパッタリングを行い、膜厚 200 nm の透明導電膜を形成した。

[0069] その結果、スパッタリングターゲットにはクラックが発生しておらず、成膜初期から 10 分間で異常放電等も発生しなかった。この結果を表 2-1 に示す。

[0070] [実施例 2 ～ 5]

焼結体中の Si 量が 20 質量 ppm (実施例 2)、50 質量 ppm (実施例 3)、150 質量 ppm (実施例 4)、200 質量 ppm (実施例 5) となるようにした以外は実施例 1 と同様の条件にて酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0071] そして、実施例 2 ～ 5 の製造条件を表 1 - 1 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2 - 1 に示す。

[0072] [実施例 6、7]

実施例 1 において適用された非水溶性のシリコンオイル (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製: TSF484) に代えて、水溶性シリコンオイルコンパウンド (モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製: TSA750) を適用し、かつ、焼結体中の Si 量が 40 質量 ppm (実施例 6)、150 ppm (実施例 7) となるようにした以外は実施例 1 と同様の条件にて酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0073] そして、実施例 6 ～ 7 の製造条件を表 1 - 1 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2 - 1 に示す。

[0074] [実施例 8、9]

第一工程の「造粒粉」を第一の方法で製造した。

[0075] すなわち、平均粒径が 1 μ m 以下の酸化亜鉛粉末と、平均粒径が 1 μ m 以下の酸化アルミニウム粉末とを、酸化アルミニウムの含有量が 0.05 質量 % となるように混合した原料粉末に、純水、1.1 質量 % の有機バインダー、0.7 質量 % のアクリル酸メタクリル酸共重合体アンモニア中和物から成る分散剤を添加し、更に、焼結体中の Si 量が 40 質量 ppm (実施例 8) および 150 質量 ppm (実施例 9) となるように水溶性シリコンオイルコンパウンド (TSA750) を添加した後、ビーズミル (アシザワ・ファインテック株式会社製: LMZ 型) を用いて混合スラリーを調製した。そして、上記以外の工程は実施例 1 と同様な条件にして酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0076] 実施例 8～9 の製造条件を表 1－1 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2－1 に示す。

[0077] [実施例 10、11]

添加元素である酸化アルミニウムの添加量を 0.01 質量%（実施例 10）、1.00%（実施例 11）となるようにした以外は実施例 4（焼結体中の Si 量が 150 質量 ppm となるように設定）と同様の条件にして酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0078] そして、実施例 10～11 の製造条件を表 1－1 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2－1 に示す。

[0079] [実施例 12、13]

添加元素を 2 種（アルミニウムとガリウム）にして製造した。

[0080] すなわち、平均粒径が 1 μ m 以下の酸化亜鉛粉末と、平均粒径が 1 μ m 以下の酸化アルミニウム粉末並びに平均粒径が 1 μ m 以下の酸化ガリウム粉末とを、酸化アルミニウムと酸化ガリウムの合計含有量が 0.50 質量%となるように混合した原料粉末に、純水、1.5 質量%の有機バインダー、1.0 質量%のアクリル酸メタクリル酸共重合体アンモニア中和物から成る分散剤を添加し、ビーズミル（アシザワ・ファインテック株式会社製：LMZ 型）を用いて混合しスラリーを調製した。

[0081] 得られたスラリーを、スプレードライヤー（大川原化工機株式会社製：ODL-20 型）を用い、供給速度 140 ml/min、熱風温度 150℃、熱風量 8 Nm³/min の条件で乾燥造粒して、酸化アルミニウムと酸化ガリウムの含有量が 0.50 質量%である酸化亜鉛と酸化アルミニウムと酸化ガリウムから成る造粒粉 A を得た。

[0082] 得られた造粒粉 A に対し、非水溶性のシリコンオイル（TSF484）を、得られる焼結体中における Si 量が 50 質量 ppm（実施例 12）、150 質量 ppm（実施例 13）となるように添加し、かつ、十分に混合および攪拌を行うことにより造粒粉 B を得た。

[0083] そして、上記以外は実施例 1 と同様の条件にして実施例 12～13 に係る

酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0084] 実施例 12～13 の製造条件を表 1-1 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2-1 に示す。

[0085] [実施例 14～18]

添加元素を、Mg（実施例 14）、Ti（実施例 15）、Ga（実施例 16）、In（実施例 17）、Sn（実施例 18）に変更した以外は実施例 9 と同様な条件にして実施例 14～18 に係る酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0086] そして、実施例 14～18 の製造条件を表 1-1 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2-1 に示す。

[0087] [比較例 1、2]

第一工程の「造粒粉」を第一の方法（実施例 8 と同様）で製造し、実施例 8 において適用された水溶性シリコンオイルコンパウンド（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製：TSA750）に代えて、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の二酸化ケイ素粉末を適用し、かつ、焼結体中の Si 量が 60 質量 ppm（比較例 1）、500 質量 ppm（比較例 2）となるようにした以外は実施例 8 と同様の条件にして比較例 1～2 に係る酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0088] そして、比較例 1～2 の製造条件を表 1-2 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2-2 に示す。

[0089] また、比較例 1 に係る酸化亜鉛系焼結体を走査型電子顕微鏡により観察した 5000 倍の 2 次電子像を図 2 に示すが、観察の結果、酸化亜鉛系焼結体中に Si を含む粒径 $1\ \mu\text{m}$ の粒子が観測され、更に、酸化亜鉛の結晶粒界にも Si を含む粒子が存在していることが確認された。また、比較例 2 に係る酸化亜鉛系焼結体においても同様であった。

[0090] そして、比較例 1～2 は、水溶性シリコンオイルコンパウンド（TSA750）に代えて平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ 以下の二酸化ケイ素粉末を適用しているため、結晶粒界に存在する Si を含む上記粒子により酸化亜鉛結晶粒の成長が阻害されて、その平均結晶粒径は $25\ \mu\text{m}$ を下回り（ $24\ \mu\text{m}$ 、 $22\ \mu\text{m}$

）、かつ、残留空孔の平均径は $20\mu\text{m}$ を上回って（ $25\mu\text{m}$ 、 $36\mu\text{m}$ ）いた。更に、酸化亜鉛結晶粒の粒成長が阻害されているため、酸化亜鉛系焼結体の密度も実施例に較べて低い値（ $5.34\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $5.32\text{g}/\text{cm}^2$ ）となった。

[0091] また、実施例に係る酸化亜鉛系焼結体に較べて、酸化亜鉛の平均結晶粒径が小さく、残留空孔が大きく、酸化亜鉛系焼結体の密度も低いため、スパッタリング時にアーキングが発生すると共に、スパッタリングターゲットにクラックが発生した。

[0092] 尚、比較例2においてはSiの添加量が多い（500質量ppm）ため、析出する高抵抗のSiを含む粒子が増え、酸化亜鉛系焼結体の抵抗率が著しく高くなった。

[0093] [比較例3、4]

第一工程の「造粒粉」を第二の方法（実施例1と同様）で製造し、実施例1において適用された非水溶性のシリコンオイル（モメンティブ・パフォーマンス・マテリアルズ・ジャパン合同会社製：TSF484）に代えて、平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の二酸化ケイ素粉末を適用し、かつ、焼結体中のSi量が60質量ppm（比較例3）、500質量ppm（比較例4）となるようにした以外は実施例1と同様の条件にして比較例3～4に係る酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0094] そして、比較例3～4の製造条件を表1～2に示し、得られた焼結体を実施例1と同様に評価した結果を表2～2に示す。

[0095] 比較例3～4においても、非水溶性のシリコンオイル（TSF484）に代えて平均粒径が $1\mu\text{m}$ 以下の二酸化ケイ素粉末を適用しているため、結晶粒界に存在するSiを含む上記粒子により酸化亜鉛結晶粒の成長が阻害されて、その平均結晶粒径は $25\mu\text{m}$ を下回り（ $22\mu\text{m}$ 、 $21\mu\text{m}$ ）、かつ、残留空孔の平均径は $20\mu\text{m}$ を上回って（ $40\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ ）いた。更に、酸化亜鉛結晶粒の粒成長が阻害されているため、酸化亜鉛系焼結体の密度も実施例に較べて低い値（ $5.35\text{g}/\text{cm}^2$ 、 $5.33\text{g}/\text{cm}^2$ ）となっ

た。

[0096] 尚、比較例 4 においては S i の添加量が多い（500 質量 ppm）ため、析出する高抵抗の S i を含む粒子が増え、酸化亜鉛系焼結体の抵抗率が著しく高くなった。

[0097] [比較例 5]

シリコン化合物を添加していない点を除き実施例 8 と同様な条件にして比較例 5 に係る酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0098] そして、比較例 5 の製造条件を表 1-2 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2-2 に示す。

[0099] 比較例 5 においては焼結体中に S i 元素が含まれず、酸化亜鉛結晶粒の成長を促進させる S i 元素の効果が得られないため、その平均結晶粒径は 25 μm を下回り（21 μm ）、かつ、残留空孔の平均径は 20 μm を上回って（25 μm ）いた。

[0100] 更に、酸化亜鉛結晶粒の粒成長が促進されなかったため、酸化亜鉛系焼結体の密度も実施例に較べて低い値（5.30 g/cm³）となった。

[0101] [比較例 6]

焼結体中の S i 量が 500 質量 ppm となるようにした以外は実施例 1 と同様の条件にして酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0102] そして、比較例 6 の製造条件を表 1-2 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2-2 に示す。

[0103] 比較例 6 においては焼結体中に含まれる S i 量が多過ぎる（500 質量 ppm）ため、結晶粒界に析出した S i を含む粒子により酸化亜鉛結晶粒の成長が阻害されて、その平均結晶粒径は 25 μm を下回り（24 μm ）、かつ、残留空孔の平均径は 20 μm を上回って（28 μm ）いた。また、酸化亜鉛結晶粒の粒成長が阻害されているため、酸化亜鉛系焼結体の密度も実施例に較べて低い値（5.35 g/cm³）となった。

[0104] 更に、比較例 6 においては S i の添加量が多い（500 質量 ppm）ため、析出する高抵抗の S i を含む粒子が増え、酸化亜鉛系焼結体の抵抗率が著

しく高くなった。

[0105] [比較例 7、8]

焼成時における最高焼成温度を 800℃（比較例 7）、1420℃（比較例 8）とした以外は実施例 3（最高焼成温度は 1340℃）と同様な条件にして比較例 7～8 に係る酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0106] そして、比較例 7～8 の製造条件を表 1－2 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2－2 に示す。

[0107] 比較例 7 においては焼成温度が低過ぎた（800℃）ため、酸化亜鉛結晶粒の成長が不十分となり、その平均結晶粒径は 25 μm を下回り（15 μm）、かつ、残留空孔の平均径は 20 μm を上回って（25 μm）いた。また、酸化亜鉛系焼結体の密度も実施例に較べて低い値（5.20 g/cm³）となった。このため、酸化亜鉛系焼結体の抵抗率が著しく高くなった。

[0108] 他方、比較例 8 においては焼成温度が高過ぎた（1420℃）ため、酸化亜鉛結晶粒が成長し過ぎて、その平均結晶粒径は 100 μm を上回った（105 μm）。このような焼結体は機械的強度が弱くなり、製造工程（加工工程）に割れが生じ、割れが生じなかった場合でも成膜時にクラックが発生した。また、成膜時にクラックが発生したことに起因してアーキングも発生した。

[0109] [比較例 9]

添加元素である酸化アルミニウムを添加しなかった点を除き実施例 4 と同様の条件にして比較例 9 に係る酸化亜鉛系焼結体を得た。

[0110] そして、比較例 9 の製造条件を表 1－2 に示し、得られた焼結体を実施例 1 と同様に評価した結果を表 2－2 に示す。

[0111] 比較例 9 においては添加元素を添加していないため、焼結体の抵抗率が高過ぎることから成膜時にアーキングが発生し、かつ、スパッタリングターゲットにクラックも発生した。

[0112]

[表1-1]

	焼結体中 Si 量 (質量 ppm)	添加元素 添加量 (質量%) ※酸化物換算	第一工程		第三工程	
			Si 化合物種	Si の添加方法	最高焼成 温度 (°C)	製造工程で の割れ発生
実施例 1	90	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 2	20	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 3	50	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 4	150	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 5	200	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 6	40	Al_2O_3 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第二の方法	1340	なし
実施例 7	150	Al_2O_3 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第二の方法	1340	なし
実施例 8	40	Al_2O_3 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第一の方法	1340	なし
実施例 9	150	Al_2O_3 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第一の方法	1340	なし
実施例 10	150	Al_2O_3 0.01	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 11	150	Al_2O_3 1.00	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 12	50	$Al_2O_3 + Ga_2O_3$ 0.50	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 13	150	$Al_2O_3 + Ga_2O_3$ 0.50	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
実施例 14	150	MgO 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第一の方法	1340	なし
実施例 15	150	TiO_2 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第一の方法	1340	なし
実施例 16	150	Ga_2O_3 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第一の方法	1340	なし
実施例 17	150	In_2O_3 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第一の方法	1340	なし
実施例 18	150	SnO_2 0.05	水溶性 Si オイルコンパウンド	第一の方法	1340	なし

[0113]

[表1-2]

	焼結体中 Si 量 (質量 ppm)	添加元素 添加量 (質量%) ※酸化物換算	第一工程		第三工程	
			Si 化合物種	Si の添加方法	最高焼成 温度 (℃)	製造工程での割れ発生
比較例 1	60	Al_2O_3 0.05	SiO_2	第一の方法	1340	なし
比較例 2	500	Al_2O_3 0.05	SiO_2	第一の方法	1340	なし
比較例 3	60	Al_2O_3 0.05	SiO_2	第二の方法	1340	なし
比較例 4	500	Al_2O_3 0.05	SiO_2	第二の方法	1340	なし
比較例 5	0	Al_2O_3 0.05	—	—	1340	なし
比較例 6	500	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし
比較例 7	50	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	800	なし
比較例 8	50	Al_2O_3 0.05	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1420	あり
比較例 9	150	0	非水溶性 Si オイル	第二の方法	1340	なし

[0114]

[表2-1]

	焼結体						成膜	
	Si 状態	Si 粒子粒径 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	残留空孔 平均径 (μm)	密度 (g/cm^3)	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	成膜時の アーキング	成膜時の クラック
実施例 1	球状粒子	1.0	28	10	5.55	1.8×10^{-1}	なし	なし
実施例 2	球状粒子	0.8	25	18	5.42	1.2×10^{-1}	なし	なし
実施例 3	球状粒子	0.9	25	10	5.46	3.8×10^{-1}	なし	なし
実施例 4	球状粒子	1.3	30	10	5.61	2.0×10^{-1}	なし	なし
実施例 5	球状粒子	2.4	39	10	5.63	2.5×10^{-1}	なし	なし
実施例 6	球状粒子	0.9	35	15	5.51	1.3×10^{-1}	なし	なし
実施例 7	球状粒子	1.5	38	10	5.62	2.2×10^{-1}	なし	なし
実施例 8	球状粒子	0.9	35	10	5.51	2.7×10^{-1}	なし	なし
実施例 9	球状粒子	1.6	38	10	5.63	2.1×10^{-1}	なし	なし
実施例 10	球状粒子	1.7	52	15	5.62	5.0×10^{-1}	なし	なし
実施例 11	球状粒子	1.6	48	10	5.63	3.2×10^{-2}	なし	なし
実施例 12	球状粒子	0.8	58	(空孔無し)	5.64	1.7×10^{-3}	なし	なし
実施例 13	球状粒子	1.4	63	(空孔無し)	5.65	2.4×10^{-3}	なし	なし
実施例 14	球状粒子	1.6	51	10	5.60	3.6×10^{-1}	なし	なし
実施例 15	球状粒子	1.5	33	(空孔無し)	5.58	3.8×10^{-1}	なし	なし
実施例 16	球状粒子	1.4	26	18	5.61	1.2×10^{-1}	なし	なし
実施例 17	球状粒子	1.7	36	(空孔無し)	5.62	3.0×10^{-1}	なし	なし
実施例 18	球状粒子	1.6	26	15	5.58	1.8×10^{-1}	なし	なし

[0115]

[表2-2]

	焼結体						成膜	
	Si 状態	Si 粒子粒径 (μm)	平均結晶粒径 (μm)	残留空孔 平均径 (μm)	密度 (g/cm^3)	抵抗率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	成膜時の アーキング	成膜時の クラック
比較例 1	粒界析出	1.0	24	25	5.34	2.7×10^{-1}	あり	あり
比較例 2	粒界析出	5.2	22	36	5.32	(オーハート)	あり	あり
比較例 3	粒界析出	1.2	22	40	5.35	2.9×10^{-1}	あり	あり
比較例 4	粒界析出	5.7	21	45	5.33	(オーハート)	あり	あり
比較例 5	—	—	21	25	5.30	1.0×10^{-1}	あり	なし
比較例 6	粒界析出	5.2	24	28	5.35	(オーハート)	あり	なし
比較例 7	球状粒子	0.9	15	25	5.20	(オーハート)	あり	あり
比較例 8	球状粒子	0.7	105	10	5.50	0.8×10^{-1}	あり	あり
比較例 9	球状粒子	1.2	60	15	5.62	(オーハート)	あり	あり

産業上の利用可能性

[0116] 本発明に係る酸化亜鉛系焼結体によれば、スパッタリングターゲットとして利用された場合に異常放電等が抑制されるので、CIGS系太陽電池のバッファ層等に用いられる高抵抗を有する透明導電膜の成膜材料として利用される産業上の利用可能性を有している。

請求の範囲

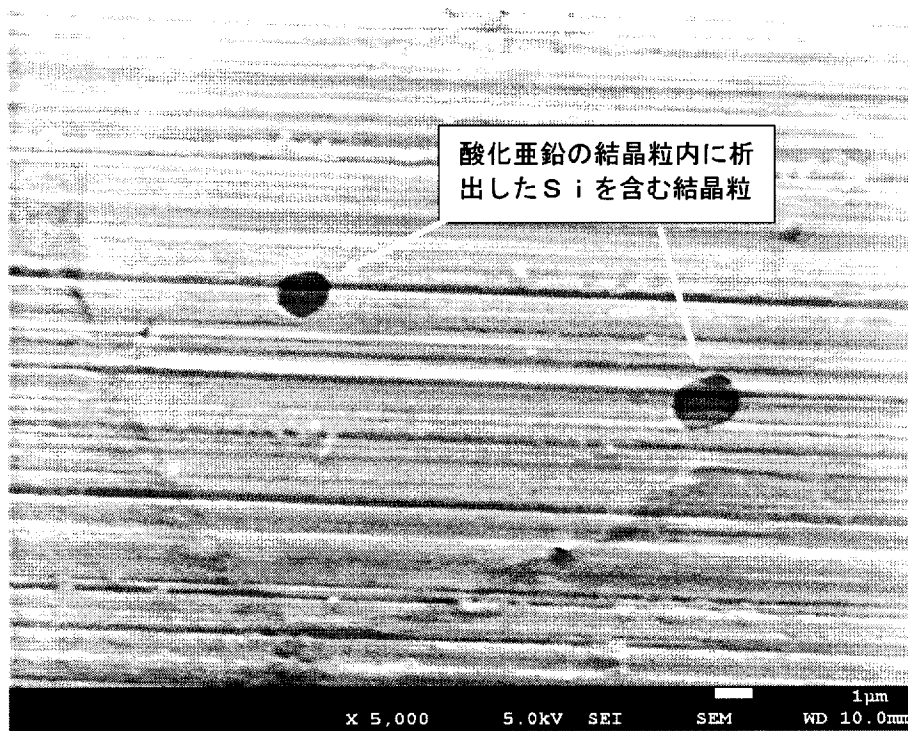
- [請求項1] 酸化亜鉛を主成分とする酸化亜鉛系焼結体において、
Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素を酸化物換算で0.01～1質量%含有し、20質量ppm以上200質量ppm以下のSi元素を含有すると共に、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒径が25～100 μ mで、焼結体中において上記Si元素がSiを含む5 μ m以下の結晶粒として存在し、かつ、焼結体中における酸化亜鉛の結晶粒界にSiを含む上記結晶粒が析出していないことを特徴とする酸化亜鉛系焼結体。
- [請求項2] 上記焼結体中における残留空孔の平均径が20 μ m以下であることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛系焼結体。
- [請求項3] Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素が、ウルツ鉱型酸化亜鉛相に固溶していることを特徴とする請求項1に記載の酸化亜鉛系焼結体。
- [請求項4] Mg、Al、Ti、Ga、InおよびSnからなる群より選ばれた少なくとも1種の添加元素が、ウルツ鉱型酸化亜鉛相に固溶していることを特徴とする請求項2に記載の酸化亜鉛系焼結体。
- [請求項5] 酸化亜鉛粉末、Mg、Al、Ti、Ga、In、Snからなる群より選ばれた少なくとも1種の酸化物粉末、および、シリコン化合物を、純水、有機バインダー、分散剤と混合してスラリーを調製し、得られたスラリーを、乾燥、造粒する第一工程と
第一工程で得られた造粒粉を加圧成形して成形体を得る第二工程と、
第二工程で得られた成形体を焼成して酸化物焼結体を得る第三工程を備え、
請求項1～4のいずれかに記載の酸化亜鉛系焼結体を製造する方法において、
シロキサン構造を有する室温で液状のシリコン化合物を適用し、か

つ、成形体の焼成温度を900～1400℃の範囲に設定することを特徴とする酸化亜鉛系焼結体の製造方法。

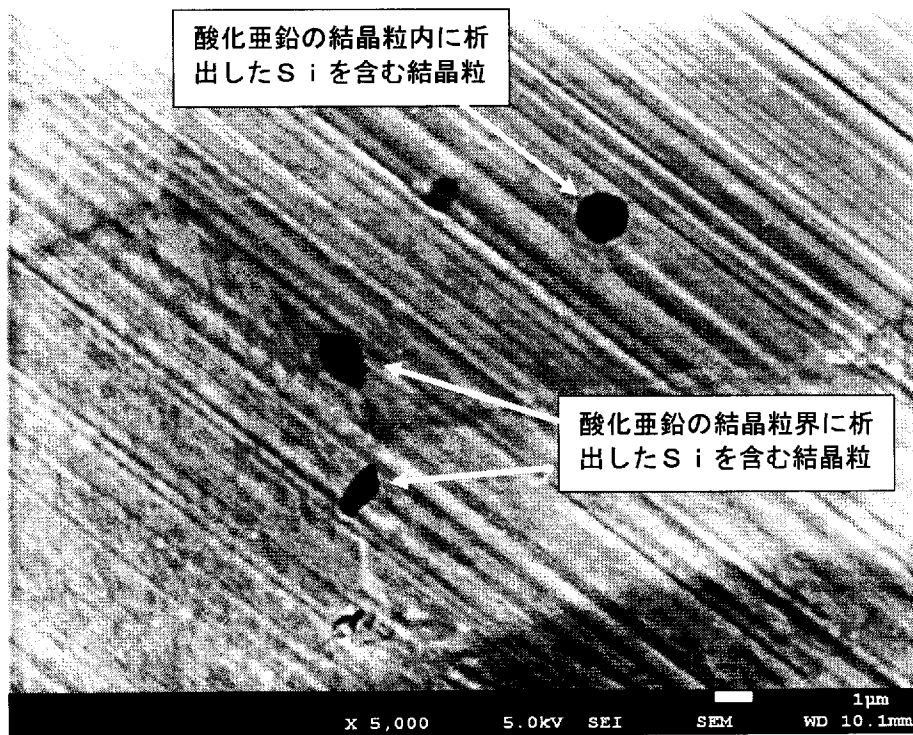
[請求項6] 請求項1～4のいずれかに記載の酸化亜鉛系焼結体を加工して得られていることを特徴とするスパッタリングターゲット。

[請求項7] 請求項6に記載のスパッタリングターゲットを用いたスパッタリング法により基板上に成膜されていることを特徴とする高抵抗を有する透明導電膜。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C04B35/453(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C04B35/453, C23C14/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2014

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2014 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS/REGISTRY(STN), JSTPLUS/JMEDPLUS/JST7580(JDREAMIII), Science Direct, IEEE Xplore, Wiley Online Library, CiNii, Thomson Innovation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-202896 A (Taiheiyo Cement Corp.), 16 September 2010 (16.09.2010), claims 1 to 4; paragraphs [0001], [0011], [0018] (Family: none)	1-7
A	JP 2011-111642 A (Mitsubishi Materials Corp.), 09 June 2011 (09.06.2011), claims 1 to 2; full specification (Family: none)	1-7
A	WO 2012/077512 A1 (Tosoh Corp.), 14 June 2012 (14.06.2012), claims 1 to 7; full description & JP 2012-136417 A & US 2013/0214215 A1 & CN 103249693 A & TW 201237193 A	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 May, 2014 (21.05.14)

Date of mailing of the international search report

03 June, 2014 (03.06.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/054005

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/108157 A1 (Mitsubishi Materials Corp.), 16 August 2012 (16.08.2012), claims 1 to 4; full description & CN 103270191 A & TW 201248903 A	1-7
A	JP 2010-270004 A (Ulvac Materials, Inc.), 02 December 2010 (02.12.2010), claims 1 to 6; full specification (Family: none)	1-7
A	JP 4231967 B2 (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 04 March 2009 (04.03.2009), claims 1 to 25; full specification & JP 2008-110911 A & DE 102007047146 A & DE 102007047146 A1 & CN 101164966 A & KR 10-2008-0031785 A & TW 200833632 A	1-7
E, A	JP 2014-058731 A (Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.), 03 April 2014 (03.04.2014), claims 1 to 3; full specification (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C04B35/453(2006.01)i, C23C14/34(2006.01)i			
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. C04B35/453, C23C14/34			
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2014年 日本国実用新案登録公報 1996-2014年 日本国登録実用新案公報 1994-2014年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY(STN), JSTPlus/JMEDPlus/JST7580(JDreamIII), Science Direct, IEEE Xplore, Wiley Online Library, CiNii, Thomson Innovation			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2010-202896 A（太平洋セメント株式会社）2010.09.16, 請求項1～4、【0001】、【0011】、【0018】（ファミリーなし）	1-7	
A	JP 2011-111642 A（三菱マテリアル株式会社）2011.06.09, 請求項1～2、明細書全文（ファミリーなし）	1-7	
A	WO 2012/077512 A1（東ソー株式会社）2012.06.14, 請求項1～7、明細書全文 & JP 2012-136417 A & US 2013/0214215 A1 & CN 103249693 A & TW 201237193 A	1-7	
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。			
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 21.05.2014		国際調査報告の発送日 03.06.2014	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官（権限のある職員） 武石 卓 電話番号 03-3581-1101 内線 3465	4 T 3767

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2012/108157 A1 (三菱マテリアル株式会社) 2012. 08. 16, 請求項 1～4、明細書全文 & CN 103270191 A & TW 201248903 A	1-7
A	JP 2010-270004 A (アルバックマテリアル株式会社) 2010. 12. 02, 請求項 1～6、明細書全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 4231967 B2 (住友金属鉱山株式会社) 2009. 03. 04, 請求項 1～2 5、明細書全文 & JP 2008-110911 A & DE 102007047146 A & DE 102007047146 A1 & CN 101164966 A & KR 10-2008-0031785 A & TW 200833632 A	1-7
E, A	JP 2014-058731 A (住友金属鉱山株式会社) 2014. 04. 03, 請求項 1～3、明細書全文 (ファミリーなし)	1-7